

金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物コート炭素微粉末、その製造方法、当該炭素微粉末を用いたスーパーキャパシター及び二次電池

#### 技術分野

本発明は、二次電池やキャパシターなど電気化学的装置に適用できる新しい素材である金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物コート炭素微粉末及びその製造方法に関し、さらに詳しくは、ナノメートルレベルで均一にコーティングされた電気化学的活性層を有する炭素微粉末、その製造方法、当該炭素微粉末を用いたスーパーキャパシター及び二次電池を提供するものである。

#### 背景技術

高パワー型の蓄電機器として炭素繊維電極を用いた電気二重層キャパシター (EDLC) が既に製品化されている。しかしながら充放電速度は大きい、エネルギー密度は極めて小さく、エネルギーおよび出力密度はそれぞれ1Wh/kgおよび1kW/kg程度に留まり、用途は時計やメモリーバックアップ電源などに限られている。他方、負荷平準化などの電力システムや電気自動車のエネルギー回生などへの応用を想定した場合には、約1桁におよぶエネルギー密度と出力密度の向上が要求される。

これを実現するためには、EDLCそのものの性能を向上させるというアプローチのほかに、エネルギー密度的に圧倒的に有利な電気化学反応 (faradaic process) に伴う擬似容量を積極的に利用しようとするコンセプトがある。

すなわち、電気化学的活性物質の表面に存在する擬似容量 (Pseudo-capacitance) は電気化学反応を伴う電気二重層容量、つまり電気化学二重層 (Electrochemical Double Layer) であるため速い充放電速度を有しているだけでなく、巨大なエネルギー貯蔵容量も有しているのが特長である。また、スーパーキャパシターのコンセプトは活物質表面の電気化学反応により生じる巨

大な疑似容量メカニズムを利用した超高速充放電出来る2次電池であり、理論上、高エネルギー密度と高パワー密度を兼ね備えた電池が実現される。これらは電気化学キャパシターともシュードキャパシター (Pseudo-capacitor) とも呼ばれており、2次電池とコンデンサの中間的な性能の蓄電機器である。

本発明の新しい素材である金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物コート炭素微粉末を用いるスーパーキャパシターあるいは電気化学キャパシターと呼ばれる大容量型キャパシターの性能は、図1にラゴンプロットに示すように、従来にない領域のものを目指した。

これらの蓄電機器は現在主流のリチウム2次電池と比べると高パワーであり、コンデンサや炭素系のキャパシターと比べると高エネルギー密度であることを特徴とする。たとえば将来重要な技術になると思われる電気自動車のエネルギー回生を考えた場合は30Wh/kg, 3kW/kg程度のエネルギー密度とパワー密度を兼ね備えた大容量型キャパシターが必要とされている。

また、キャパシターとして高速の充放電を良好なサイクル特性を有しながら実現しないと産業用途には使用出来ない。

従来の蓄電池、あるいは近年主流になっているリチウム2次電池はリチウムイオンが活物質の固体内部にインターカレーションすることにより起電反応を生じ活物質構成元素の酸化還元容量を用いることにより高いエネルギー密度を実現している。

しかしながら固体内でのリチウムイオンのインターカレーションはイオンの固体内拡散により生じ極めて遅い過程である。従って、従来の2次電池では充放電に相当の時間が必要であり、高速の充放電は不可能である。

これにより従来型の2次電池を電気自動車のエネルギー回生や負荷平準化や瞬低対策に用いることは出来ない。また、他の高パワー密度が要求される電力機器には用いることが出来ない。

また、リチウムイオンの活物質内濃度が上昇することにより活物質の結晶構造の変化や各種格子欠陥の増大など不可逆的変化が生じ、これは充放電サイクルにおける容量低下や電位効果、内部抵抗の増大など様々なサイクル特性の劣化の原因となる。

他方、インターカレーションメカニズムを用いない電気二重層キャパシターは比表面積の大きな分極性電極、たとえば、高比表面積カーボンなどの表面にイオンが物理的に吸着し固液界面に静電的な電気二重層を形成することにより蓄電できる。

したがってこれらの表面イオンの吸脱着により蓄電しているため、極めて短い時間で充放電が可能である。これは高パワー密度で充放電できることを可能にしている。

しかしながら、イオン吸着だけによる蓄電容量は小さく、たとえば、2次電池の百分の1以下である。

これを改善するため大きな比表面積のカーボン電極を用いて高容量化が図られているが、その容量も約100F/g程度に制限されている。また極めて大きい比表面積、たとえば、2000m<sup>2</sup>/g以上のカーボン電極を用いた場合には一部の孔にイオンが吸着できず、すべての表面が二重層容量に寄与するわけではなく電極の表面積と容量が比例しなくなる。

このような対照的な蓄電機器は2次電池は高エネルギー密度型でサイクル1000回程度の蓄電機器として、またキャパシターは高パワー密度でサイクル10万回以上の蓄電器機器としてそれぞれ異なった性能を有し、別種のエネルギー用途に用いられてきた。

本発明で開発するようなエネルギー密度とパワー密度の双方を有する蓄電機器はいまだ実現していない。

## 発明の開示

(発明が解決しようとする課題)

本発明者は、上記の問題点を解決するために鋭意研究した結果、活性物質の薄膜を表面に有する新しい炭素微粉末である金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物コートした炭素微粉末を見出すに至った。

高比表面積電極活物質の表面の電気化学反応に由来する擬似容量メカニズムを用いることにより高エネルギー密度と高パワー密度の双方を兼ね備えたスーパー

キャパシターや二次電池を提供できる金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物がコートした炭素微粉末を得るものである。

本発明者は、このような電極活物質の薄膜をその表面に有する炭素微粉末は、超音波反応 (Sonochemical Reaction) を用いて、カーボンの表面に電池活物質薄膜層を均一にコーティングする方法により得られることを見出した。

これらの表面を活性物質で均一コーティングされた複合材料は、2次電池材料やキャパシター材料に用いられるばかりでなく、燃料電池電極や水素吸蔵材料、水素製造電極、電解電極、耐腐食材料や各種触媒材料など様々な用途に用いることが可能であると見られる。

(課題を解決する手段)

本発明は超音波反応 (Sonochemical Reaction) を用いて炭素微粉末の表面に、金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物の薄膜層を均一にコーティングした複合材料、その製造方法、当該炭素微粉末を用いたスーパーキャパシター及び二次電池を提供する。すなわち、

本発明は、比表面積の大きい炭素微粉末の表面上に、金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物の薄膜層が均一にコーティングされた金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物コート炭素微粉末であり、このような金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物コート炭素微粉末は、金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物の粒子あるいは金属イオン、金属錯体、前駆体分子とカーボン微粒子と溶媒からなる分散液に、超音波を照射してカーボン微粒子表面で不均一核発生・成長を起こさせることにより、金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物の薄膜層をカーボン微粒子表面上に均一にコーティングすることにより製造することができる。

超音波化学反応 (Sonochemical Reaction) においては、超音波照射により生成したホットスポットが爆縮するときに  $5000^{\circ}\text{C}$  以上、 $1000$  気圧以上という超高温、高圧条件が生成すると言われている。例えば、図2に示すように、マンガン酸化物を用いた場合、このホットスポットの周囲では水は分解・活性化され水素ラジカル(H)やヒドロキシルラジカル(OH)が生成する。このヒドロキシルラジカルは還元性の活性種であり水溶液中に存在している過マンガン酸イオン( $\text{MnO}_4^-$ )を還元しマンガン酸化物粒子を溶液中に均一に生成するが、本発明においては、

比表面積の大きい炭素微粉末を用いた結果、ホットスポット周囲で生成したヒドロキシルラジカルや他の活性種は均一反応を誘導する前に比表面積の大きなカーボン表面に吸着し不均一反応の活性点となり、これらの溶液中で形成した活性種がカーボン表面に吸着したあと、表面のカーボン原子を活性化しこれらの活性化されたカーボンが非晶質マンガ酸化物薄膜コーティング層の形成開始点となりカーボン表面が薄膜層に均一にコーティングされる結果、図4、図5の電子顕微鏡写真に示すように、カーボン微粒子の表面が均一な皮膜に覆われる。

本発明者は、このような金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物の薄膜層が均一にコーティングされた金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物コート炭素微粉末が、スーパーキャパシター及び二次電池を構成する材料として有用な特性を示すことを確認した。

#### 図面の簡単な説明

第1図は、大容量型キャパシターの性能を示す図である。

第2図は、ソノケミカル合成の模式図である。

第3図は、ソノケミカル合成の工程図である。

第4図は、実施例40のカーボン微粒子の透過電子顕微鏡写真である。

第5図は、実施例40のカーボン微粒子の透過電子顕微鏡写真拡大図である。

第6図は、実施例40のカーボン微粒子のX線回折図である。

第7図は、酸化マンガコート炭素微粒子で被覆した電極と従来の電極の電気化学測定を示す図である。

第8図は 酸化マンガコート炭素微粒子の容量と電位操作速度の関係を示す図である。

第9図は、スーパーキャパシター電池構成図である。

第10図は、二次電池構成図である。

## ● 発明を実施するための最良の形態

本発明で用いる金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物は、マンガン、バナジウム、モリブデン、タングステン、チタン、鉄、銅、銀、ニッケル、クロム、アルミニウム、スズ、鉛、シリコン、ゲルマニウム、ガリウム、インジウム、亜鉛、コバルト、ニオブ、タンタルからなる群れより選ばれる金属の酸化物、金属窒化物又は金属炭化物の1種または2種以上を用いることができる。とくにマンガンの酸化物は、電気化学的な特性が良いことが確かめられている。

また、本発明で用いる金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物の結晶構造は、結晶相、非晶質（アモルファス）相、微結晶相であることができる。

さらに、本発明の好ましい1例によれば超音波の強度は $1\text{mW}/\text{cm}^2 \sim 1\text{kW}/\text{cm}^2$ 範囲にあり、周波数は $1\text{kHz} \sim 1\text{MHz}$ の範囲にあり照射時間は1秒から1日の範囲にあり、反応容器の大きさは $1\text{cm}^3 \sim 1\text{m}^3$ の範囲にあることが望ましい。

本発明において用いる溶媒は、水及びアルコール、ケトン、エーテル、エステル、有機酸、アミン、アミノアルコールからなる群れより選ばれる1種または2種以上を用いることができる。

本発明においては、水とアルコールが好ましく用いられる。アルコールとしては、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロパノール、ブチルアルコールなどを用いることができる。

また、本発明においては、金属酸化物微粒子、金属窒化物微粒子又は金属炭化物微粒子とカーボン微粒子と溶媒からなる分散液を、周知のpH調節剤を用いて、pHを調節することができる。

本発明のスーパーキャパシターにおいては、電極金属の網状メッシュに金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物コート炭素微粉末を含む樹脂組成物を塗布乾燥した電極を用いることができる。ここで樹脂組成物を構成する樹脂としては、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリエチレン、ポリプロピレンのいずれかひとつを用いることが出来る。また、好適には、樹脂が導電性物質微粒子をさらに含有することがきる。ここで導電性物質としては、炭素、金、銀、銅、ニッケル、パラジウムの1種もしくは2種以上を用いることが出来る。

本発明のスーパーキャパシターは、このような電極をスーパーキャパシターの

カソード若しくはアノードの少なくとも一方に用いることができる。

さらに、本発明の金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物コート炭素微粉末をカソードとアノードとの電極間物質として用いることもできる。また、スーパーキャパシタの電解液は、水系電解液又は非水系電解液であることができる。ここでは電解液イオンとしてプロトン、リチウムイオン、マグネシウムイオン、カリウムイオン、ナトリウムイオン、カルシウムイオン、バリウムイオン、イットリウムイオン、ランタンイオン、アンモニウムイオン、有機アンモニウムイオンから選ばれる1種若しくは2種以上を用いることができる。

本発明の高性能二次電池においては、本発明の金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物コート炭素微粉末を電荷の蓄積・放出材として用いることができる。

さらに、本発明の金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物コート炭素微粉末を含む樹脂組成物を成型した電極を用いることができる。好適には、電極金属の網状メッシュに金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物コート炭素微粉末を含む樹脂組成物を塗布乾燥した電極を用いることができる。ここで、樹脂組成物を構成する樹脂としては、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリエチレン、ポリプロピレンのいずれかひとつを用いることが出来る。さらにまた、樹脂が導電性物質微粒子をさらに含有することができる。ここで、導電性物質としては、炭素、金、銀、銅、ニッケル、パラジウムの1種もしくは2種以上を用いることが出来る。このような電極は、本発明においてカソード又はアノードとして好適に用いることができる。

また、本発明の高性能二次電池においては、本発明の金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物コート炭素微粉末をカソードとアノードとの電極間物質として用いることもできる。

#### （実施例）

以下、本発明について、具体例を示すが、本発明は、これらの具体例になんら拘束されるものではない。

#### 実施例1～42

（表面に非晶質マンガン酸化物層の薄膜層がコーティングしたカーボン微粒子の製造）

図 3 に示す手順で、カーボン微粒子を製造した。

7 価のマンガンイオンを含む過マンガン酸カリウム ( $\text{KMnO}_4$ ) を水に溶解してマンガンイオン濃度は  $0.001\text{M} \sim 0.1\text{M}$  の過マンガン酸カリウム水溶液を作成した。この水溶液に高比表面積 ( $60\text{ m}^2/\text{g}$  BET により測定) のアセチレンブラックを混ぜ、両者の分散溶液を作成する。この混合溶液に超音波を照射し過マンガン酸カリウム ( $\text{KMnO}_4$ ) を溶液中にて還元し、非晶質マンガン酸化物の薄膜層がアセチレンブラックの表面にコーティングした粒子を得た。

本実施例においては、超音波の強度は  $1\text{mW}/\text{cm}^2 \sim 1\text{kW}/\text{cm}^2$  の範囲で、また超音波の照射時間は 1 分から 24 時間の範囲で変化させた。

この混合溶液中には水だけでなく、アルコール類も混合させることが出来る。実施例においては過マンガン酸カリウム水溶液を  $0.01\text{M}$  の濃度にて調整し初期 pH の調整を行わずそのまま  $100\text{ kHz}$ 、 $600\text{ W}$  の超音波処理を 6 時間行い、水溶液中で非晶質マンガン酸化物の薄膜層がコーティングした粒子を合成した。これらの合成された粒子は、 $120^\circ\text{C}$  で 12 時間程度の乾燥、脱水処理を経て複合粉末として得ることができる。本実施例にて合成された非晶質マンガン酸化物層の薄膜層がコートした炭素微粒子の X 線回折分析の結果を図 6 に示す。

実施例においては pH を 0 から 9 の範囲で変化させた。

表 1 に本発明にて実施された合成条件を記す。

表 1



試料 No.	超音波台底法	Mn(VI)水溶液濃 度	還元剤orソノ化 剤濃度	超音波照 射時間	初期pH 調整	不均化	塩析	乾燥方法	その他
S1	ソノケミ	0.1M	19/-A1.7M	40min	×	×	×	120℃,12h/79-2	
S2	ソノケミ	0.1M	19/-A1.7M	30min	×	×	×	120℃,12h/79-2	
S3	ソノケミ	0.1M	19/-A1.7M	20min	×	×	×	120℃,12h/79-2	
S4	ソノケミ	0.1M	19/-A1.7M	10min	×	×	×	120℃,12h/79-2	
S5	ソノケミ	0.01M	19/-A1.7M	20min	×	×	×	120℃,12h/79-2	
S6	ソノケミ	0.01M	19/-A1.7M	15min	×	×	×	120℃,12h/79-2	
S7	ソノケミ	0.01M	19/-A1.7M	10min	×	×	×	120℃,12h/79-2	
S8	ソノケミ	0.01M	19/-A1.7M	5min	×	×	×	120℃,12h/79-2	
S9	ソノケミ	0.001M	19/-A1.7M	12min	×	×	×	120℃,12h/79-2	
S10	ソノケミ	0.001M	19/-A1.7M	9min	×	×	×	120℃,12h/79-2	
S11	ソノケミ	0.001M	19/-A1.7M	6min	×	×	×	120℃,12h/79-2	
S12	ソノケミ	0.001M	19/-A1.7M	3min	×	×	×	120℃,12h/79-2	
S13	ソノケミ	0.01M	19/-A1.7M	6min	×	×	×	79-2ト34	反応後検体2days
S14	ソノケミ	0.001M	19/-A1.7M	3min	×	×	×	79-2ト34	通心分離せず全体79-2ト34
S15	ソノケミ	0.1M	19/-A0.17M	40min	×	×	×	79-2ト34	
S16	ソノケミ	0.1M	19/-A0.17M	30min	×	×	×	79-2ト34	
S17	ソノケミ	0.1M	19/-A0.17M	20min	×	×	×	79-2ト34	
S18	ソノケミ	0.1M	19/-A0.17M	10min	×	×	×	79-2ト34	
S19	ソノケミ	0.01M	19/-A0.17M	20min	×	×	×	79-2ト34	
S20	ソノケミ	0.01M	19/-A0.17M	15min	×	×	×	79-2ト34	
S21	ソノケミ	0.01M	19/-A0.17M	10min	×	×	×	79-2ト34	
S22	ソノケミ	0.01M	19/-A0.17M	5min	×	×	×	79-2ト34	
S23	ソノケミ	0.001M	19/-A0.17M	60min	×	×	×	79-2ト34	通心分離せず全体79-2ト34
S24	ソノケミ	0.1M	19/-A0.5M	20min	×	×	×	79-2ト34	
S25	ソノケミ	0.001M	19/-A0.17M	180min	×	×	×	79-2ト34	通心分離せず全体79-2ト34
S26	ソノケミ	0.001M	SDSO.008M	4h	×	×	×	79-2ト34	
S27	ソノケミ	0.01M		3h	×	×	×	120℃,12h/79-2	AB0.65g共沈
S28	ソノケミ	0.01M		1h	×	×	×	79-2ト34	AB0.65g共沈
S29	ソノケミ	0.01M		2h	×	×	×	79-2ト34	AB0.65g共沈
S30	ソノケミ	0.01M		3h	×	×	×	79-2ト34	AB0.65g共沈
S31	ソノケミ	0.01M		2h	×	×	×	79-2ト34	AB0.65g共沈
S32	ソノケミ	0.01M		1h	×	×	×	79-2ト34	AB0.65g共沈
S33	ソノケミ	0.001M		2h	×	×	×	79-2ト34	AB0.65g共沈
S34	ソノケミ	0.01M	19/-A1.7M	40min	×	×	×	180℃,12h/79-2	AB0.65g共沈
S35	ソノケミ	0.01M	19/-A1.7M	10min	×	×	×	180℃,12h/79-2	AB0.65g共沈
S36	ソノケミ	0.01M	19/-A1.7M	10min	×	×	×	79-2ト34	AB0.65g共沈/12と同じ
S37	ソノケミ	0.01M	19/-A1.7M	5min	×	×	×	79-2ト34	AB0.65g共沈
S38	ソノケミ	0.01M	19/-A1.7M	7min	×	×	×	79-2ト34	AB0.65g共沈
S39	ソノケミ	0.01M	19/-A1.7M	5min	×	×	×	79-2ト34	AB0.65g共沈/反応後検体5days
S40	ソノケミ	0.01M		6h	×	×	×	120℃,12h	AB0.65g共沈
S41	ソノケミ	0.1M	19/-A1.7M	24h	×	×	×	120℃,12h	
S42	ソノケミ	0.001M	19/-A1.7M	10h	×	×	×	120℃,12h	

表中ラジカル伝搬剤としては、t-ブチルアルコールを利用した。

CVHA、サイクリックボルタモグラム（電位／電流 測定）

TEMは、透過型電子顕微鏡

SEMは、走査型電子顕微鏡

TGは、熱重量分析

本発明における超音波反応(Sonocochemical Reaction)は、図2の下図に示すように新しいコーティングメカニズムであると推測される。すなわち、超音波照射で活性化したカーボン表面に過マンガン酸イオンが吸着し表面反応を引き起こしながらアモルファス酸化物コーティング層を形成しカーボン表面を覆うことにより非晶質マンガン酸化物層の薄膜層がコート炭素微粒子が得られたものと考えられる。

比較のために従来法によるマンガン酸化物微粒子の製造例を表2に示す。

表 2

試料 No.	試料名	Mn(VII)水溶液濃 度	還元剤orp <sub>2</sub> 11位 濃度	超音波照 射時間	初期pH 調整	不均化	塩析	乾燥方法	その他
J1	硝酸Mn	0.25M	0.35M	-	○	×	×	110℃, 12h	
J2	硝酸Mn	0.25M	0.35M	-	○	×	×	120℃, 12h/ア-2	A・B Z・17g共注
J3	硝酸Mn	0.25M	0.35M	-	○	×	×	120℃, 12h/ア-2	1と同じ
J4	フマル酸	0.25M	0.333M	-	○	○	×	180℃, 12h/ア-2	
J5	フマル酸	0.25M	0.333M	-	○	○	×	180℃, 12h/ア-2	pH<1に保ちながら
J6	フマル酸	0.25M	0.333M	-	○	×	×	180℃, 12h/ア-2	不均化無し
J7	フマル酸	0.25M	0.333M	-	○	○	×	180℃, 12h/ア-2	反応後超音波3h
J8	フマル酸	0.025M	0.0333M	-	○	○	×	180℃, 12h/ア-2	1/10濃度
J9	フマル酸	0.0025M	0.00333M	-	○	○	×	180℃, 12h/ア-2	1/100濃度
J10	硝酸Mn	0.25M	0.35M	-	○	×	×	180℃, 12h/ア-2	反応後超音波3h
J11	硝酸Mn	0.025M	0.035M	-	○	×	×	180℃, 12h/ア-2	1/10濃度
J12	硝酸Mn	0.25M	0.35M	-	○	×	×	180℃, 12h/ア-2	反応後攪拌1hのみ
J13	硝酸Mn	0.25M	0.35M	-	×	×	×	120℃, 12h/ア-2	初めのpH調整無し
J14	硝酸Mn	0.25M	0.35M	-	×	×	×	120℃, 12h/ア-2	一水和物使用/初めのpH調整無し
J15	硝酸Mn	0.25M	0.35M	-	○	×	×	120℃, 12h/ア-2	1のやり直し
J16	フマル酸	0.25M	0.333M	-	○	○	×	120℃, 12h/ア-2	4のやり直し
J17	硝酸Mn	0.25M	0.35M	-	○	×	×	120℃, 12h/ア-2	1と同じ/ア-2は用
J18	硝酸Mn	0.25M	0.35M	-	○	×	×	120℃, 12h/ア-2	1と同じ/ア-2は用
J19	硝酸Mn	0.25M	0.35M	-	○	×	×	120℃, 12h/ア-2	1と同じ/ア-2は用
J20	硝酸Mn	0.25M	0.35M	-	○	×	×	120℃, 12h/ア-2	還元剤にMn(VII)液滴下

実施例 4 0 の超音波反応 (Sonochemical Reaction) により作成された複合型電極の透過電子顕微鏡写真を図 4 に示した。直径50nm程度のアセチレンブラック (A・B) 粒子の表面をアモルファス状のマンガン酸化物層が均一コーティングしていることがわかる。

図 5 にさらに拡大した透過電子顕微鏡写真を示した。カーボンの表面は薄い、約3nm程度の厚さのアモルファスマンガン酸化物層にコーティングされていることが判明した。これらのコーティング層はカーボン粒子の表面を一様に覆っており、均一で緻密な活物質層がコーティングした炭素微粒子が作成されていることが判明した。

図 6 には複合型電極のX線回折分析の結果を示した。明確な結晶構造に由来する回折ピークは観測されず、作成されたコーティング層は非晶質構造であることが判明した。同時に行われた組成分析からコーティング層はマンガンと酸素から構成されていることも判明しており、本発明である超音波反応 (Sonochemical Reaction) で作成された活物質薄膜コーティング層は非晶質構造マンガン酸化物であると考えられる。

#### 実施例 4 3

過マンガン酸カリウム ( $\text{KMnO}_4$ ) に代えて、アルコキシシランを用いたほかは、実施例 1 と同様にして、炭化珪素層の薄膜層コート炭素微粒子を作成した。

超音波照射条件は100kHz, 600W, 1 時間であった。

溶液中に炭化珪素層の薄膜層コート炭素微粒子分散しているは遠心分離により固形沈殿物として分離、取り出される。これを蒸留水にて数回洗浄し不純物イオン（カリウムイオン、未反応の過マンガン酸イオンや他の一般不純物イオン）を洗浄除去し、120℃で12時間程度の乾燥、脱水処理を経て炭化珪素層の薄膜層コート炭素微粒子が得られた。

さらに、酸化クロム、酸化アルミニウム、酸化銀、酸化銅、酸化ニッケル、窒化マンガン、窒化タングステン、窒化チタン、窒化鉄、窒化銀、炭化チタン、炭化鉄、炭化銅、炭化マンガン、炭化アルミニウム等の金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物においても、同様に行えることが確認されている。

次いで、スーパーキャパシターの実施例を示す。

#### 実施例 4 4

実施例 1 で得られた超音波反応 (Sonochemical Reaction) で作成された二酸化マンガン薄膜コーティング層を被覆した電極と従来の方法により作成された二酸化マンガン薄膜コーティング層を被覆した電極の電気化学的特性を図 7 に示す。図 7 には電極を 3 極セルにて電気化学測定を行った結果を示した。対極にはリチウム金属、参照極にもリチウム金属を用いて、電解液として LiClO<sub>4</sub> を EC+DEC に混ぜたものを使用した。

サイクリックボルタモグラム測定において走印電圧を 1.5V~4.0V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)、走印速度を 1mV/sec ~ 500mV/sec まで変えたときの電流・電圧特性を示した。

マンガンの酸化還元に由来するサイクリックボルタモグラムのピークが観測されるが、走印速度が大きい場合はほぼ矩形波に近い、キャパシター的な応答が観測される。これらは容量が大きいためにスーパーキャパシター電極と考えることが出来る。

図 8 には集電体として用いているアセチレンブラックの重量を差し引いて純粋なコーティング層のマンガン酸化物の重量を求め、それで規格化した容量 (Capacity: mAh/g) と走印速度 (V/sec) の関係を示した。

超音波反応 (Sonochemical Reaction) で作成された複合型電極のコーティングされた活物質あたりの容量は走印速度 1mV/sec では 197mAh/g であるのに対し、走印速度 500mV/sec の電位走引速度でも 106mAh/g であることが判明した。

4) 500mV/secにおける容量から計算されるエネルギー密度とパワー密度はそれぞれ、約290Wh/kg, 約210kW/kgとなり大きなエネルギー密度と高いパワー密度を兼ね備えたスーパーキャパシター電極として利用できることが判明した。

スーパーキャパシター用電極は、二酸化マンガンの薄膜コーティング層を被覆したアセチレンブラックにさらにカーボン粉末及びバインダーポリマーと混合され、ニッケル網状メッシュに塗りつけられ乾燥させて作る。

このような大きなパワー密度を有するスーパーキャパシター用電極を用いて、一例として、図9に示すスーパーキャパシターを製造することができる。

さらに、本発明の好ましい1例によればスーパーキャパシター電極は、シート状銅、シート状アルミニウムに塗りつけ、これをカソードあるいはアノード電極体とすることができる。

さらに、本発明の好ましい1例によれば上記のスーパーキャパシター電池の電解質として液体電解質、ゲル電解質、ポリマー電解質、固体電解質を用いることができる。具体的には、液体電解質として $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiSCN}$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiSbF}_6$ を用いることができる。

さらに、二次電池の実施例を示す。

#### 実施例 4 5

製造例1で得られた超音波反応(Sonochemical Reaction)で作成された二酸化マンガンの薄膜コーティング層を被覆した電極と従来の方法により作成された二酸化マンガンの薄膜コーティング層を被覆した電極の電気化学的特性を図7に示す。図7には電極を3極セルにて電気化学測定を行った結果を示した。対極にはリチウム金属、参照極にもリチウム金属を用いて、電解液として $\text{LiClO}_4$ をEC+DECに混ぜたものを使用した。

サイクリックボルタモグラム測定において走印電圧を1.5V~4.0V(vs.  $\text{Li/Li}^+$ )、走印速度を1mV/sec ~500mV/secまで変えたときの電流・電圧特性を示した。

マンガンの酸化還元に由来するサイクリックボルタモグラムのピークが観測されるが、走印速度が大きい場合はほぼ矩形波に近い、キャパシタ的な応答が観測される。これらは容量が大きいためにスーパーキャパシター電極と考えることが出来る。

図 8 には集電体として用いているアセチレンブラックの重量を差し引いて純粋なコーティング層のマンガン酸化物の重量を求め、それで規格化した容量 (Capacity: mAh/g) と走印速度 (V/sec) の関係を示した。

超音波反応 (Sonochemical Reaction) で作成された複合型電極のコーティングされた活物質あたりの容量は走印速度 1mV/sec では 197mAh/g であるのに対し、走印速度 500mV/sec の電位走引速度でも 106mAh/g であることが判明した。500mV/sec における容量から計算されるエネルギー密度とパワー密度はそれぞれ、約 290Wh/kg, 約 210kW/kg となり大きなエネルギー密度と高いパワー密度を兼ね備えたスーパーキャパシター電極として利用できることが判明した。

電極は、二酸化マンガン薄膜コーティング層を被覆したアセチレンブラックにさらにカーボン粉末及びバインダーポリマーと混合され、ニッケル網状メッシュに塗りつけられ乾燥させて作る。

このような大きなパワー密度を有する電極材料を利用して図 10 に示す高性能二次電池を製造することができる。

#### 産業上の利用可能性

本発明は、新しい材料である、図 4、図 5 に示されるような金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物の薄膜が均一に覆った炭素微粒子及びその製造方法を提供することが出来、当該炭素微粒子は図 7～8 に示すような特性を有し、典型例としてのマンガン酸化物コート炭素微粒子は、スーパーキャパシターとして用いた性能は、とてつもなく優れており、急速充電、急速放電が行える電極材料として有望である。

## 請求の範囲

1. 比表面積の大きい炭素微粉末の表面上に、金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物の薄膜層が均一にコーティングされた金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物コート炭素微粉末。

2. コーティングされる金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物の薄膜層が1nm～1000nmの範囲にある請求の範囲第1項に記載した金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物コート炭素微粉末。

3. 金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物が、マンガン、バナジウム、モリブデン、タングステン、チタン、鉄、銅、銀、ニッケル、クロム、アルミニウム、スズ、鉛、シリコン、ゲルマニウム、ガリウム、インジウム、亜鉛、コバルト、ニオブ、タンタルからなる群れより選ばれる金属の酸化物、金属窒化物又は金属炭化物の1種または2種以上である請求の範囲第1項に記載した金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物コート炭素微粉末。

4. 炭素微粉末の比表面積が、 $50\text{m}^2/\text{g}$ ～ $3500\text{m}^2/\text{g}$ である請求の範囲第1項に記載した金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物コート炭素微粉末。

5. 薄膜層の金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物の結晶構造が、結晶相、非晶質（アモルファス）相、微結晶相である請求の範囲第1項に記載した金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物コート炭素微粉末。

6. 金属酸化物微粒子、金属窒化物又は金属炭化物とカーボン微粒子と溶媒からなる分散液に、超音波を照射してカーボン微粒子表面で超音波化学反応（Sonochemical Reaction）を起こさせることにより、金属微粒子の薄膜層をカーボン微粒子表面上に均一に作成する金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物コート炭素微粉末の製造方法。

7. 超音波の周波数が1KHz～1MHzの範囲にあり、照射する超音波の溶液中エネルギー密度は $1\text{mW}/\text{cm}^3$ ～ $1\text{kW}/\text{cm}^3$ の範囲である請求の範囲第6項に記載した金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物コート炭素微粉末の製造方法。

8. 溶媒が、水及びアルコール、ケトン、エーテル、エステル、有機酸、アミン、アミノアルコールからなる群れより選ばれる1種または2種以上である請

請求の範囲第 6 項又は請求の範囲第 7 項に記載した金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物コート炭素微粉末の製造方法。

9. 請求の範囲第 1 項～請求の範囲第 5 項のいずれかひとつに記載した金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物コート炭素微粉末を電荷の蓄積・放出材として用いたことを特徴とするスーパーキャパシター。

10. 請求の範囲第 1 項～請求の範囲第 5 項のいずれかひとつに記載した金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物コート炭素微粉末を含む樹脂組成物を成型した電極を用いた請求の範囲第 9 項に記載したスーパーキャパシター。

11. 電極金属の網状メッシュに金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物コート炭素微粉末を含む樹脂組成物を塗布乾燥した電極を用いた請求の範囲第 9 項に記載したスーパーキャパシター。

12. 樹脂がポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリエチレン、ポリプロピレンのいずれかひとつである請求の範囲第 10 項に記載した電極を用いたスーパーキャパシター。

13. 樹脂が導電性物質微粒子をさらに含有する請求の範囲第 10 項に記載した電極を用いたスーパーキャパシター。

14. 導電性物質が、炭素、金、銀、銅、ニッケル、パラジウムの 1 種もしくは 2 種以上である請求の範囲第 10 項に記載した電極を用いたスーパーキャパシター。

15. 請求の範囲第 10 項に記載されたスーパーキャパシター用電極を、スーパーキャパシターのカソード若しくはアノードの少なくとも一方に用いるスーパーキャパシター。

16. 請求の範囲第 1 項～請求の範囲第 5 項に記載した金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物コート炭素微粉末をカソードとアノードとの電極間物質として用いたことを特徴とするスーパーキャパシター。

17. 電解液が水系電解液又は非水系電解液であることを特徴とする請求の範囲第 9 項に記載したスーパーキャパシター。

18. 電解液イオンとしてプロトン、リチウムイオン、マグネシウムイオン、

カリウムイオン、ナトリウムイオン、カルシウムイオン、バリウムイオン、イットリウムイオン、ランタンイオン、アンモニウムイオン、有機アンモニウムイオンから選ばれる1種若しくは2種以上を用いることを特徴とする請求の範囲第17項に記載したスーパーキャパシター。

19. 請求の範囲第1項～請求の範囲第5項のいずれかひとつに記載した金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物コート炭素微粉末を電荷の蓄積・放出材として用いたことを特徴とする高性能二次電池。

20. 請求の範囲第1項～請求の範囲第5項のいずれかひとつに記載した金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物コート炭素微粉末を含む樹脂組成物を成型した電極を用いた高性能二次電池。

21. 電極金属の網状メッシュに金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物コート炭素微粉末を含む樹脂組成物を塗布乾燥した電極を用いた請求の範囲第20項に記載した高性能二次電池。

22. 樹脂がポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリエチレン、ポリプロピレンのいずれかひとつである請求の範囲第20項に記載した電極を用いた高性能二次電池。

23. 樹脂が導電性物質微粒子をさらに含有する請求の範囲第20項に記載した電極を用いた高性能二次電池。

24. 導電性物質が、炭素、金、銀、銅、ニッケル、パラジウムの1種もしくは2種以上である請求の範囲第23項に記載した電極を用いた高性能二次電池。

25. 請求の範囲第19項又は請求の範囲第20項に記載した電極をカソード又はアノードとして用いたことを特徴とする高性能二次電池。

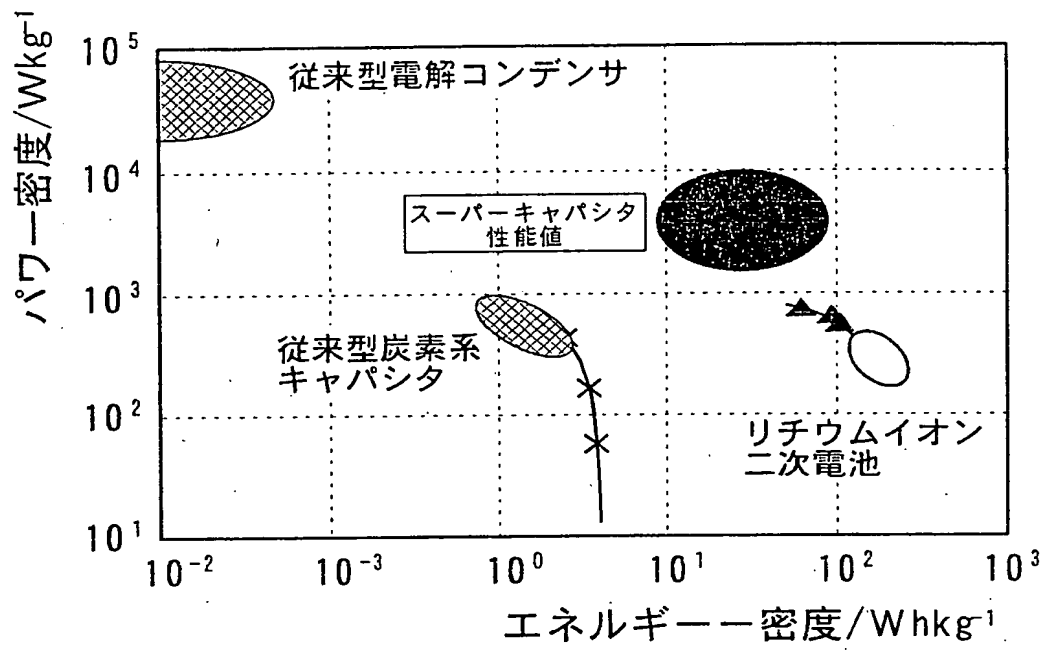
26. 請求の範囲第1項～請求の範囲第5項のいずれかひとつに記載した金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物コート炭素微粉末をカソードとアノードとの電極間物質として用いたことを特徴とする高性能二次電池。



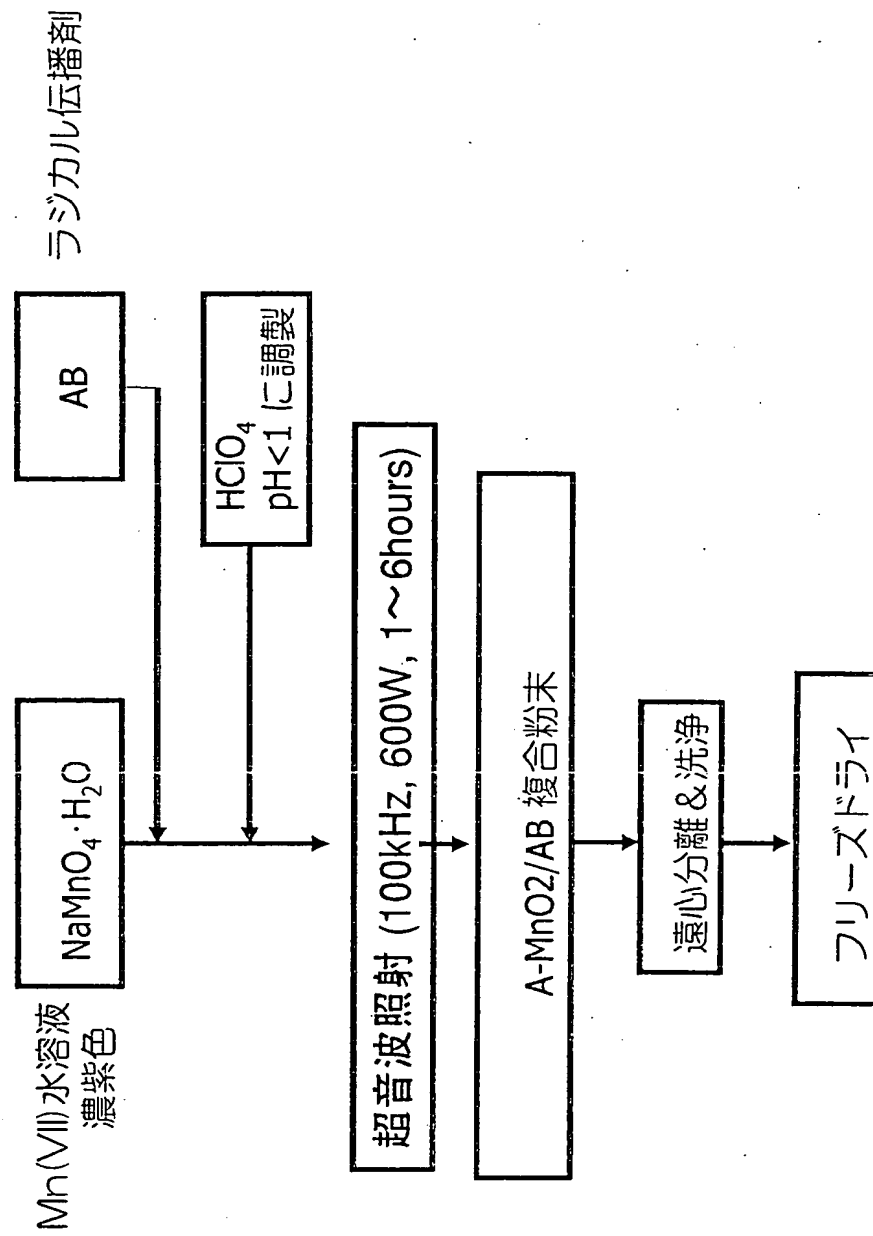
## 要約書

超音波化学反応 (Sonochemical Reaction) を起こさせることにより、比表面積の大きい炭素微粉末の表面に、電極活物質材料である金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物の薄膜層を一様に薄くコーティングした炭素微粉末は、電気抵抗が小さく、表面コーティング層の電気化学反応（擬似容量）の速いことを見出し、当該コート炭素微粉末、その製造方法、当該炭素微粉末を用いたスーパーキャパシター及び二次電池に関して開示する。

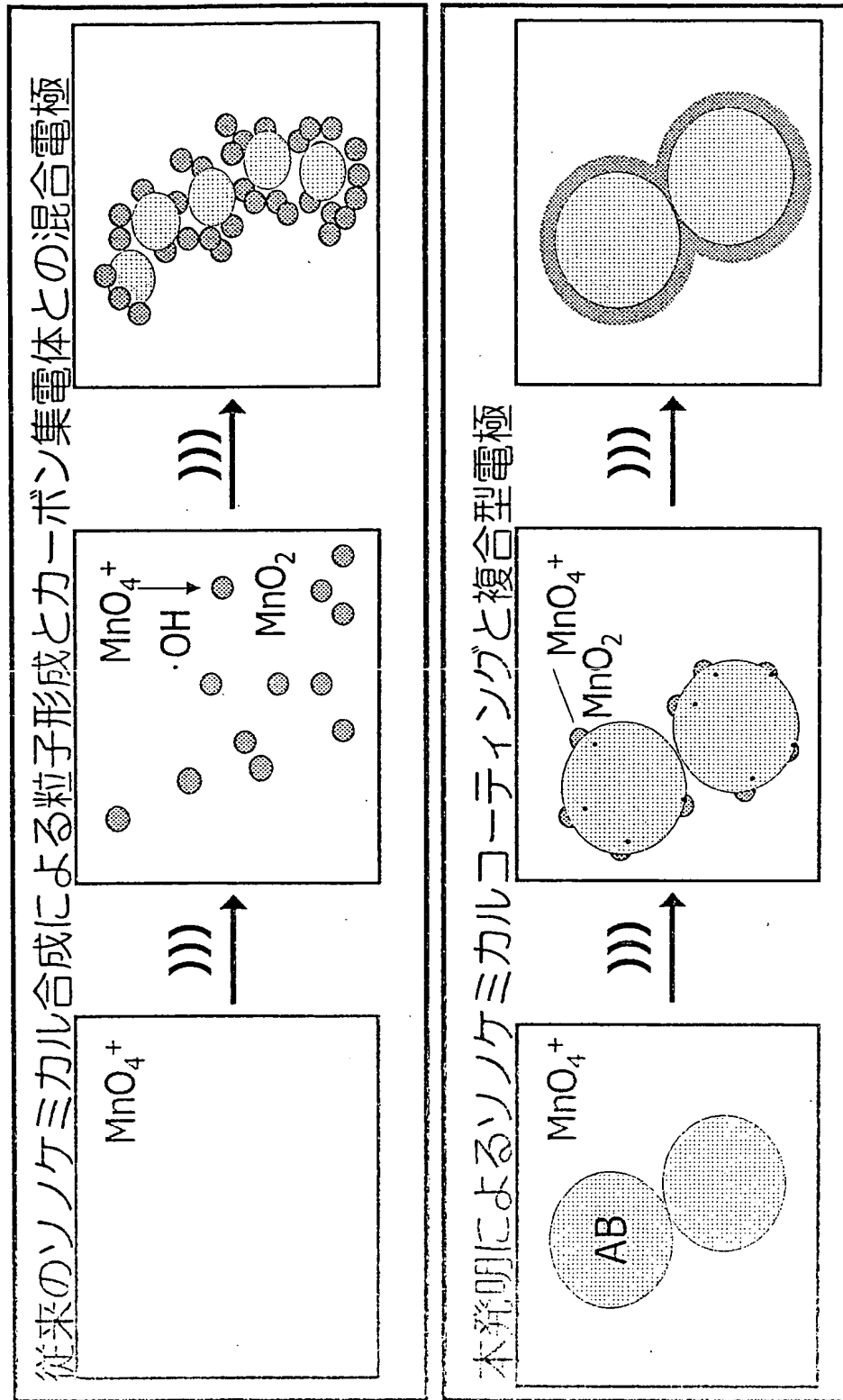
第 1 図



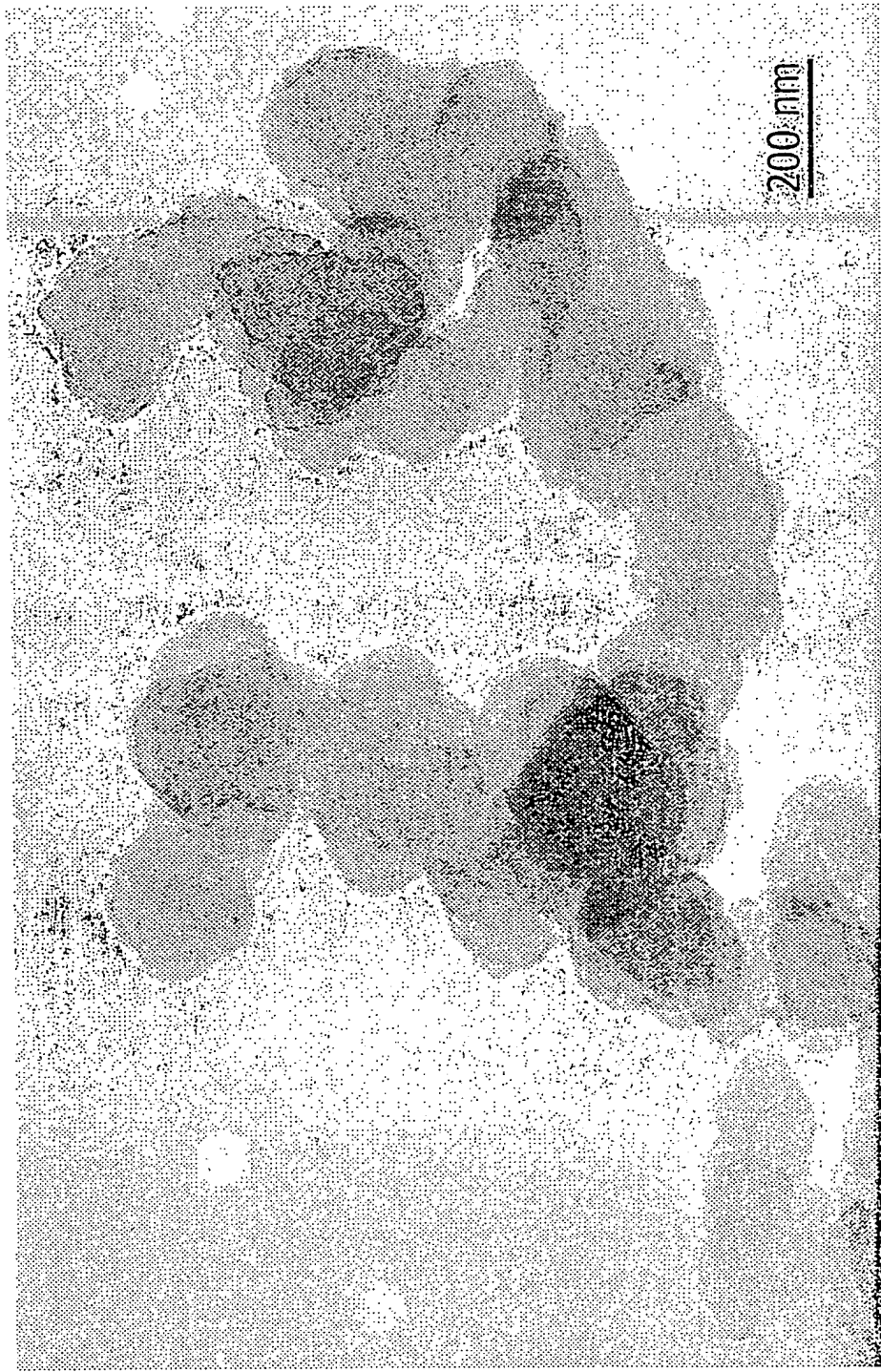
第2図



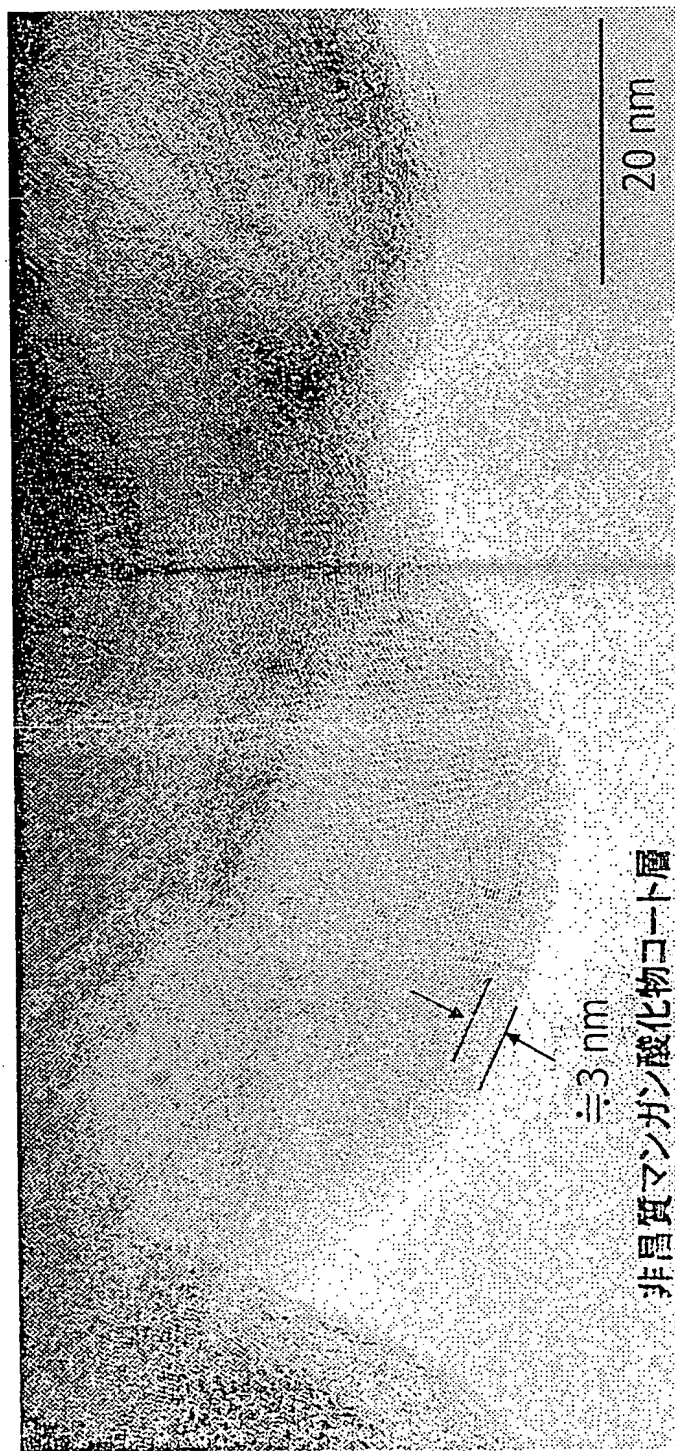
第3図



第4図

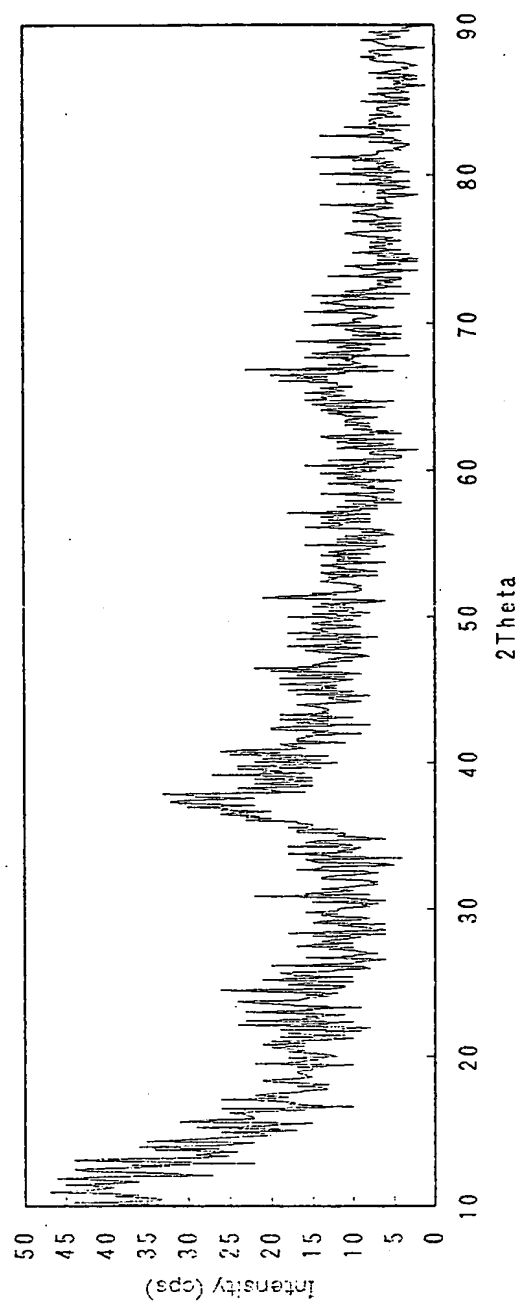


第5図

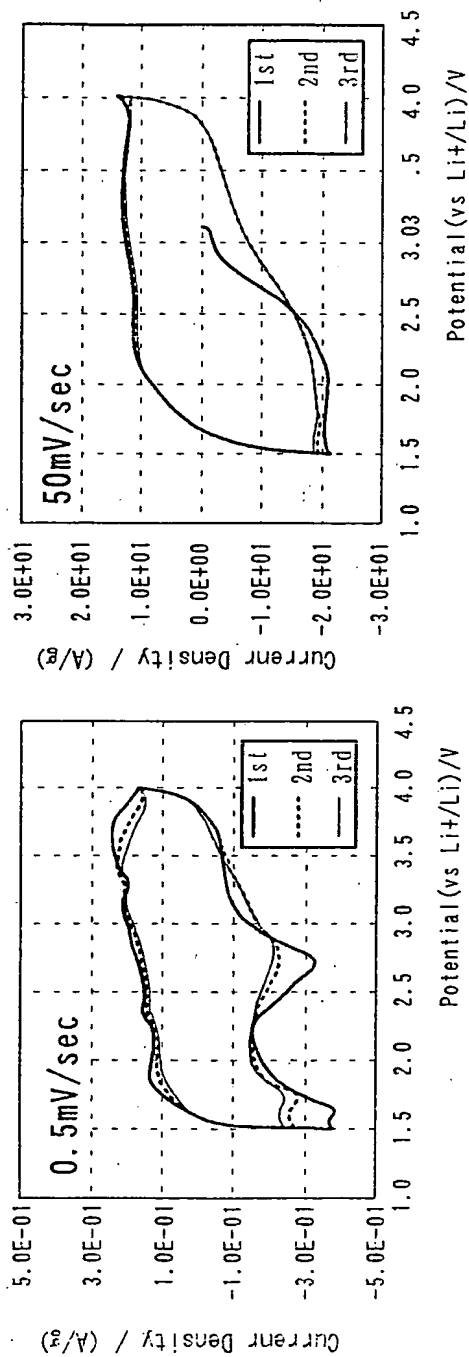


10/526669

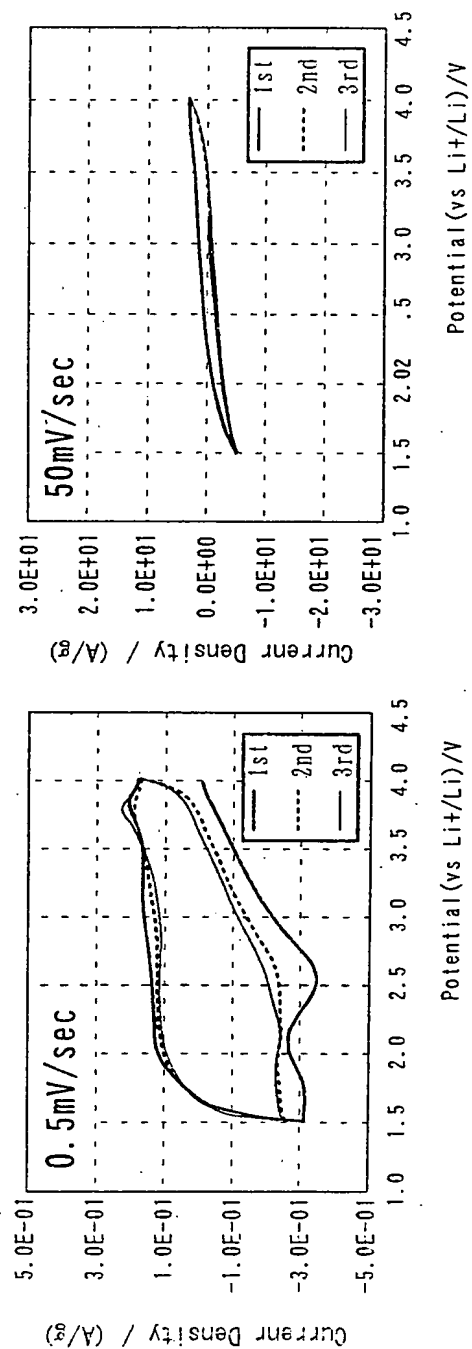
第6図



$\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/AB (超音波反応合成、pH調整無し、6hours)



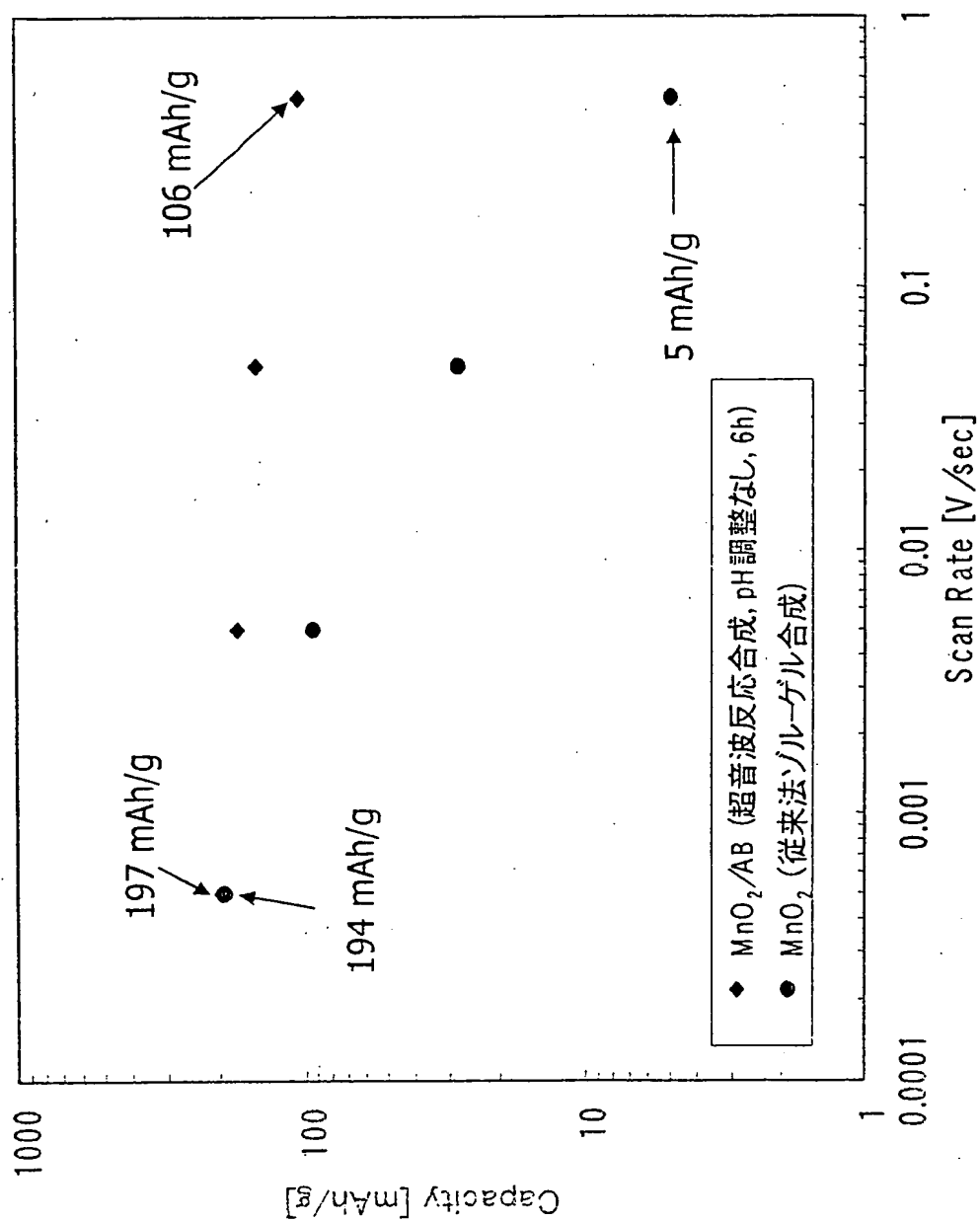
$\alpha$ -MnO<sub>2</sub> (従来法ゾル - ゲル合成)



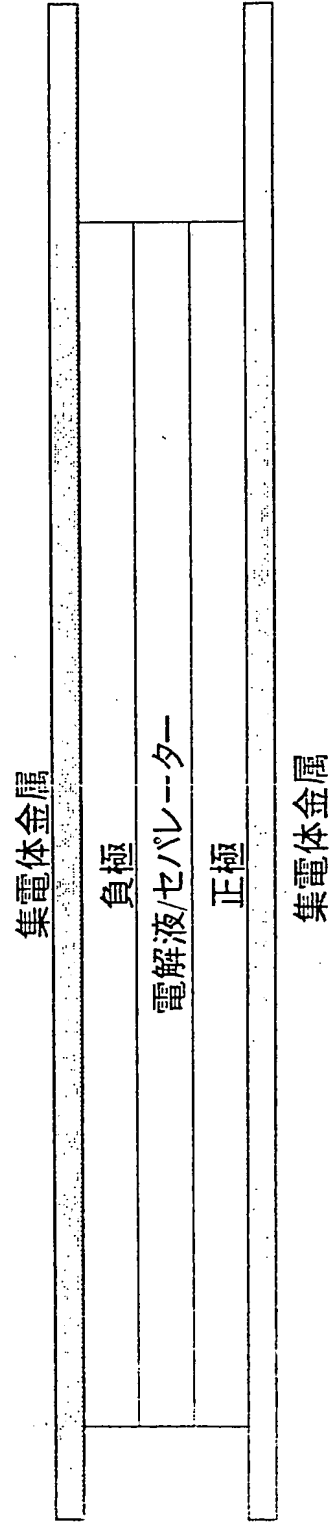
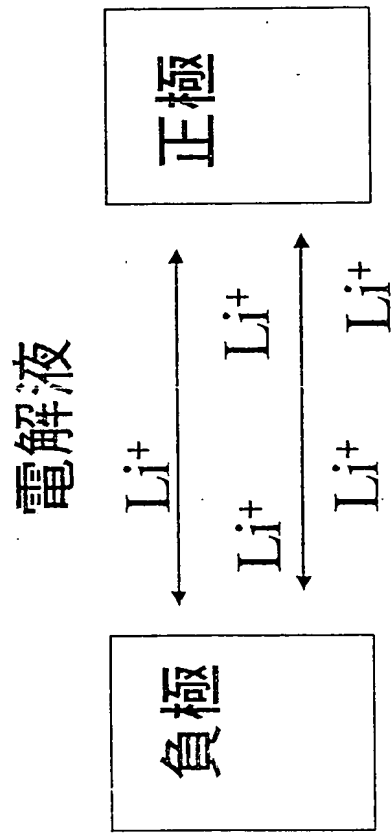
第7図



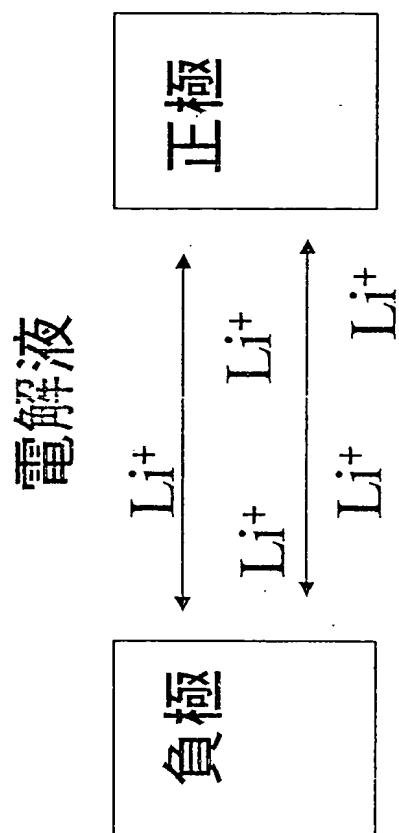
第8図



第9図



第10図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**